

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **19441**

(13) **С1**

(46) **2015.08.30**

(51) МПК

B 01J 37/02 (2006.01)

B 01J 21/06 (2006.01)

B 82Y 40/00 (2011.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

(21) Номер заявки: а 20120998

(22) 2012.07.05

(43) 2014.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Мурашкевич Анна Никола-
евна; Алисиенок Ольга Александр-
овна; Жарский Иван Михайлович;
Моисеев Константин Геннадьевич
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) SHANG Y.-L. et al. J. Mater-Sci. - 2007. -
V. 42. - P. 2586-2590.
ВУ 13005 С1, 2010.
EP 1205243 А1, 2002.
RU 2291839 С2, 2007.
RU 2275238 С1, 2006.
RU 2287365 С2, 2006.

(57)

Способ получения диоксида титана, легированного оксидами металлов, при котором из 25-30 %-ного раствора $TiCl_4$ в изопропиловом спирте или из 12-15 %-ного раствора $TiCl_3$ в соляной кислоте осаждают диоксид титана, в полученный осадок вводят водный раствор азотнокислой соли алюминия, церия или лантана при мольном отношении алюминия, церия или лантана и титана от 0,065 до 0,070; затем осуществляют пептизацию в присутствии азотной кислоты с получением золя диоксида титана, который превращают в гелеобразный продукт в ультразвуковой ванне в присутствии в качестве структурообразователей додециламина или гексаметиленetetрамина при массовом соотношении диоксида титана и амина 1:(1,1-1,5); затем осуществляют сушку гелеобразного продукта при температуре 120-150 °С до постоянной массы и его прокаливании при температуре 550-600 °С в течение 3-3,5 ч.

Изобретение относится к способам получения диоксида титана, широко применяемого в качестве гетерогенного катализатора органического синтеза, фотокаталитической деструкции азокрасителей, цианидов, наполнителя электрореологических жидкостей (ЭРЖ).

Известно, что эффективность применения данного материала в вышеуказанных областях в большой степени зависит от структурно-сорбционных характеристик, размера кристаллитов и наличия легирующих элементов в структуре.

Известен способ получения диоксида титана из растворов алкоксидов титана гидролизом последних в водно-спиртовой среде в присутствии диэтиламина [1, 2]. Продукт сушат при 60 °С и используют в качестве наполнителя электрореологических жидкостей (ЭРЖ). Недостатком способа получения является использование в качестве исходного титаносодержащего компонента тетраизопропоксида титана - дорогого и не очень доступного продукта. Его производство отсутствует не только в Республике Беларусь, но и в ближнем зарубежье (Россия, Украина и т.д.), длительность процесса получения как на стадии фор-

мирования геля диоксида титана (20 ч), так и на стадии сушки, поскольку сушка при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ требует длительного времени. Особенностью такого продукта является высокое содержание воды и фазовое состояние: продукт после $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ является аморфным. При использовании его в качестве наполнителя ЭРЖ он дает не очень высокий электрореологический отклик (ЭРО): при напряженности электрического поля, равной 3 кВ/мм , 30 %-ная суспензия данного материала в диэлектрической жидкости обеспечивает значение напряженности сдвига, равное $180\text{--}200\text{ Па}$, в интервале скоростей сдвига $2,5\text{--}12,5\text{ с}^{-1}$. Поскольку активатором ЭРО в данном случае выступает вода (адсорбированная, химически связанная с поверхностью), то вполне можно ожидать существенного изменения электрореологических характеристик ЭРЖ при повышении температуры, что отрицательно скажется на работе механических и других устройств.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения наноразмерных частиц диоксида титана, легированного оксидами металлов [3]. Сущность способа состоит в приготовлении раствора тетрабутоксид титана (ТБТ) в этиловом спирте, введении растворимых солей легирующих металлов (Me - Na, Zr, Ce, Al, Ca, Zn) в виде ацетатов или нитратов при мольном отношении $\text{Me/Ti} = 0,1$, выдержке при комнатной температуре для образования прозрачных гелей с последующей сушкой при $85\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и дальнейшим обжигом при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч.

В результате получают легированный диоксид титана с $S_{\text{уд}} = 3,56\text{--}61,27\text{ м}^2/\text{г}$, размером кристаллитов $8\text{--}16\text{ нм}$. Такой продукт в составе ЭРЖ обеспечивает напряжение сдвига $100\text{--}1600\text{ Па}$ при скорости сдвига 300 с^{-1} , напряженности электрического поля $E = 4\text{ кВ/мм}$ и концентрации наполнителя 25 мас. \% в ЭРЖ. При этом прирост напряжения сдвига τ/τ_0 для лучшего образца диоксида титана, легированного натрием, составил $54,6$, где τ_0 - напряжение сдвига при отсутствии электрического поля.

Недостатками известного способа являются:

1) использование в качестве исходного титансодержащего компонента тетрабутоксид титана - дорогого и не очень доступного продукта, производство которого, так же как и других алкоксидов титана отсутствует не только в Республике Беларусь, но и в ближнем зарубежье (Россия, Украина и т.д.), что существенно увеличивает стоимость продукта;

2) сравнительно низкая величина $S_{\text{уд}}$ полученного продукта, что заметно сужает области его применения, например, в качестве гетерогенного катализатора органического синтеза или фотокатализатора либо негативно влияет на его эффективность.

Задачей предлагаемого изобретения является увеличение удельной поверхности получаемого нанодисперсного диоксида титана за счет оптимизации количества вводимого легирующего компонента, температуры обработки.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения диоксида титана, легированного оксидами металлов, включающем гидролиз титансодержащего компонента, формирование гелеобразного продукта, его сушку и прокалку, в качестве исходного титансодержащего компонента используют золь диоксида титана, полученный пептизацией диоксида титана в присутствии азотной кислоты, осажденного из $25\text{--}30\text{ \%}$ -ного раствора TiCl_4 в изопропиловом спирте или $12\text{--}15\text{ \%}$ -ного раствора TiCl_3 в HCl , в качестве легирующих компонентов - азотнокислые соли Al, Ce, La, которые в виде водного раствора вводят в осадок диоксида титана перед пептизацией при мольном отношении $\text{Me/Ti} = 0,065\text{--}0,070 - 1$, а превращение золя TiO_2 в гель проводят в присутствии структурообразователей: додециламина или гексаметилентетрамина в ультразвуковой ванне при массовом соотношении TiO_2 : ДДА (ГМТА) = $1:(1,1\text{--}1,5)$, затем продукт сушат при $T = 120\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы и прокаливают при $T = 550\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $3\text{--}3,5\text{ ч}$.

После прокалики продукт измельчают.

Отличительными признаками предлагаемого изобретения являются:

1. Применение в качестве исходного титансодержащего компонента тетрахлорида титана, промышленное производство которого существует в Украине и России, или раствора

TiCl_3 в HCl , который может быть получен растворением порошка титана в HCl . Оба этих продукта по стоимости на порядок дешевле, чем алкоксиды титана.

2. Молярное соотношение $\text{Me}/\text{Ti} = 0,065-0,070 - 1$. Отклонение от данного оптимального соотношения не обеспечивает сохранение основных свойств продукта.

3. Природа и количество используемых структурообразователей: додециламина или гексаметиленetetрамина - 110-150 мас. % по отношению к TiO_2 , в присутствии которых удастся получить нанокристаллический диоксид титана с $S_{\text{уд}} = 110-150 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером кристаллитов 15-25 нм.

4. Температурный режим прокалики продукта: $T = 550-600 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 3-3,5 ч, при котором полностью удаляется структурообразователь и размер кристаллитов остается на оптимальном уровне.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1.

Тетрахлорид титана массой 2,37 г вводят в 5,9 г изопропилового спирта. В полученный 28 %-ный раствор по каплям добавляют 185 г 20 % раствора карбоната аммония. Перемешивают полученную суспензию 1 ч, фильтруют и промывают до отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный влажный осадок диспергируют в 30 г дистиллированной воды и добавляют 1,15 г 56 %-ной азотной кислоты и 0,37 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, содержащего 96 мас. % основного вещества. Систему оставляют до образования прозрачного золя диоксида титана. Затем готовят раствор ДДА в этиловом спирте, добавляя 1,5 г ДДА к 5 мл этилового спирта, смешивают его с золем диоксида титана, содержащим раствор легирующего компонента, в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. После этого продукт сушат при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы и прокалывают при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Получают 1,2 г продукта, имеющего $\text{Me}/\text{Ti} = 0,07/0,93$, удельную поверхность $150 \text{ м}^2/\text{г}$, размер кристаллитов 15 нм. ЭРЖ на его основе при 30 мас. % наполнителя дает напряжение сдвига $\tau = 650 \text{ Па}$ при $E = 4 \text{ кВ/мм}$ и скорости сдвига 17 с^{-1} . При этом прирост напряжения сдвига τ/τ_0 составляет 216,0, где τ_0 - напряжение сдвига при отсутствии электрического поля.

Пример 2.

Берут 8,8 г 15 %-ного раствора TiCl_3 в HCl , смешивают с 200 г 20 %-ного раствора карбоната аммония. Перемешивают полученную суспензию 1 ч, фильтруют и промывают до отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный влажный осадок диспергируют в 30 г дистиллированной воды и добавляют 1,15 г 56 % азотной кислоты и 0,37 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, содержащего 96 мас. % основного вещества. Систему оставляют до образования прозрачного золя диоксида титана. Затем готовят раствор ДДА в этиловом спирте, добавляя 1,5 г ДДА к 5 мл этилового спирта, смешивают его с золем диоксида титана, содержащим раствор легирующего компонента, в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. После этого продукт сушат при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы и прокалывают при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Получают 1,2 г продукта, имеющего $\text{Me}/\text{Ti} = 0,07/0,93$, удельную поверхность $140 \text{ м}^2/\text{г}$, размер кристаллитов 17 нм. ЭРЖ на его основе при 30 мас. % наполнителя дает напряжение сдвига $\tau = 550 \text{ Па}$ при $E = 4 \text{ кВ/мм}$ и скорости сдвига 17 с^{-1} .

При этом прирост напряжения сдвига τ/τ_0 составляет 183,0, где τ_0 - напряжение сдвига при отсутствии электрического поля.

Результаты остальных опытов (примеры 3-6), в которых изменяется количество легирующего соединения, температура и продолжительность прокалики, и данные по известному способу приведены в таблице.

Как видно из таблицы, предлагаемое изобретение позволяет получить диоксид титана, легированный оксидами металлов, имеющий $S_{\text{уд}} = 110-150 \text{ м}^2/\text{г}$, размер кристаллитов 15-25 нм, $\text{Me}/\text{Ti} = 0,065-0,070$. ЭРЖ на его основе при 30 мас. % наполнителя дает напряжение сдвига $\tau = 500-650 \text{ Па}$ при $E = 4 \text{ кВ/мм}$ и скорости сдвига 17 с^{-1} . При этом прирост напряжения сдвига τ/τ_0 для лучшего образца диоксида титана, легированного Al , составил 216,0, где τ_0 - напряжение сдвига при отсутствии электрического поля, что в 4 раза выше,

BY 19441 C1 2015.08.30

по сравнению с прототипом. Кроме этого, предлагаемое изобретение позволяет расширить сырьевую базу для производства данного продукта, так как здесь можно использовать такие промышленно производимые источники титансодержащего компонента, как TiCl_4 или порошок титана, из которого легко можно получить раствор TiCl_3 в HCl .

Условия и результаты получения диоксида титана, легированного оксидами металлов

№ примера	Легирующий компонент		Структурообразователь		Режим про-калки		Свойства продукта			
	металл	Me/Ti (источник титана)	наименование	мас. % к TiO_2	T, °C	время, ч	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	r, кр., нм	τ , кПа	τ/τ_0
1	Al	0,07/0,93 (TiCl_4)	ДДА	150	600	3,00	150	15	0,65	216
2	Al	0,07/0,93 (TiCl_3 в HCl)	ДДА	130	600	3,00	140	17	0,55	183
3	Ce	0,065/0,935 (TiCl_4)	ДДА	110	550	3,50	110	25	0,50	167
4	La	0,0675/0,9325 (TiCl_4)	ДДА	130	575	3,25	130	20	0,53	176
5	Al	0,07/0,93 (TiCl_4)	ГМТА	150	600	3,00	140	17	0,60	200
6	Al	0,07/0,93 (TiCl_4)	ГМТА	150	600	3,00	125	25	0,60	200
Прототип 1	Na	0,1/0,9 (ТБТ)	-	-	550	8,0	37,7	14	1,60	54,6
2	Al	0,1/0,9 (ТБТ)	-	-	550	8,0	61,3	8	0,60	30,0

Источники информации:

1. Краев А.С. и др. Коллоидный ж. - 2007. - Т. 69. - № 5. - С. 661-667.
2. Краев А.С. и др. Известия высших учебных заведений. -2007. - Т. 50. - № 6. - С. 35-38.
3. Yan-Li Shang et.al. J. Mater. Sci. - 2007. - V. 42. - P. 2586-2590.